

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

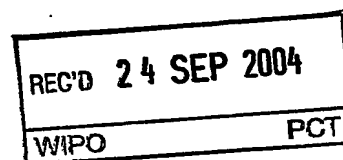
09. 8. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 8 月 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 2 8 9 3 5 5
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 8 9 3 5 5]



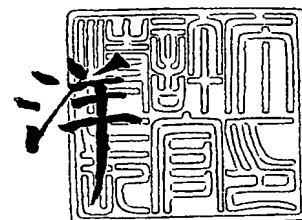
出 願 人
Applicant(s): 日本ゼオン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2003-115
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08G 61/08
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 菅原 智雄
【特許出願人】
 【識別番号】 000229117
 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社
 【代表者】 古河 直純
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 033684
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

シクロオレフィンモノマー、難燃剤及びメタセシス重合触媒を含む重合性組成物であつて、前記シクロオレフィンモノマーとして炭素-炭素二重結合を一以上有する脂肪族環と芳香族性を有する環との縮合環を有するモノマーを少なくとも一種を用いることを特徴とする重合性組成物。

【請求項 2】

芳香族性を有する環が、ベンゼン環、ナフタレン環、またはフラン環である請求項 1 記載の重合性組成物。

【請求項 3】

前記縮合環を有するモノマーの量が全シクロオレフィンモノマー量に対して 10～95 重量%である請求項 1 又は 2 記載の重合性組成物。

【請求項 4】

更に連鎖移動剤及び／又は架橋剤を含有する請求項 1～3 のいずれかに記載の重合性組成物。

【請求項 5】

難燃剤がハロゲン不含難燃剤であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の重合性組成物。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載の重合性組成物を少なくとも塊状重合することにより得られるものである樹脂成形体。

【書類名】明細書

【発明の名称】重合性組成物及びその成形体

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた難燃性を有するシクロオレフィン系樹脂からなる成形体及び該成形体の製造に用いる重合性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

シクロオレフィン系モノマーを含む重合性組成物を塊状重合して得られるシクロオレフィン系樹脂は、機械的特性、耐衝撃特性、耐候性などに優れるため、幅広い分野の成形体について実用化が進められている。このようなシクロオレフィン系樹脂は、可燃性であり、成形体の使用目的によっては難燃性が要求されるため、近年、重合性組成物に難燃剤を添加することが提案されている。

難燃剤としては、従来、ハロゲンを有するハロゲン系難燃剤が用いられていた（特開平7-227863号公報など）。

【0003】

しかし、これらのハロゲン系難燃剤を使用した場合は、添加量が比較的少量でも難燃効果が得られるが、成形体の燃焼時に有毒ガスが発生するため、より一層の添加量低減やハロゲン不含難燃剤への転換が求められていた。

これを受けて、ハロゲン不含難燃剤を用いる難燃化技術も報告されている。たとえば、特開平9-221551号公報では、ガラス繊維と赤燐の存在下にノルボルネン系モノマーを塊状重合して得られる難燃性ガラス繊維強化ポリノルボルネン系樹脂成形品が開示されている。

【0004】

また、特開2001-234039号公報では、燐原子含有難燃剤及び窒素原子含有難燃剤の併用系難燃剤、並びに燐原子及び窒素原子を分子中に含有する難燃剤、の少なくとも1つを含有するポリノルボルネン系樹脂からなる成形体が開示されている。

さらに、特開2001-64489号公報では、(a)メタセシス重合性シクロオレフィン化合物、(b)(a)に難溶であり、ハロゲン原子を含有せず、加熱されると不活性ガスを放出する化合物、及び(c)メタセシス重合触媒からなる難燃性樹脂組成物が開示されている。

しかし、ハロゲン不含難燃剤は、難燃効果を得るためには大量添加が必要になる場合が多く、これにより成形体の機械的物性が低下する場合があった。

【0005】

【特許文献1】特開平7-227863号公報

【特許文献2】特開平9-221551号公報

【特許文献3】特開2001-234039号公報

【特許文献4】特開2001-64489号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

かかる従来技術のもと、本発明者はより優れた難燃性を有するシクロオレフィン系樹脂成形体を得るべく鋭意検討を重ねた結果、特定のシクロオレフィンモノマーを用いることにより、難燃性が改良された樹脂成形体が見出され、本発明を完成させるに至った。

【課題を解決するための手段】

【0007】

かくして本発明によれば、第一にシクロオレフィンモノマー、難燃剤及びメタセシス重合触媒を含む重合性組成物であって、前記シクロオレフィンモノマーとして炭素-炭素二重結合を一以上有する脂肪族環と芳香族性を有する環との縮合環を有するモノマーを少な

くとも一種を用いることを特徴とする重合性組成物が提供される。

第二に、該重合性組成物を少なくとも塊状重合することにより得られる樹脂成形体が提供される。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、難燃剤添加量を低減しても従来と同等の難燃性を有する樹脂成形体を得ることができる。そのため、本発明の樹脂成形体は、ハロゲン系難燃剤を添加した場合の成形体の燃焼時に発生する有毒ガス量を低減でき、また、ハロゲン不含難燃剤を添加した場合の成形体の物性低下等が抑制される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

〔重合性組成物〕

本発明の重合性組成物は、シクロオレフィンモノマーと難燃剤とメタセシス重合触媒とを含む。本発明においては、シクロオレフィンモノマーとして炭素-炭素二重結合を一以上有する脂肪族環と芳香族性を有する環との縮合環を有するモノマー（以下、「芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマー」という。）を一種以上用いる。

以下に、各成分について述べる。

【0010】

（芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマー）

芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマーは、炭素-炭素二重結合を一以上有する脂肪族環（すなわち不飽和脂肪族環）と芳香族性を有する環（以下、芳香環という）との縮合環を有するモノマーである。ここで縮合環は、2個の原子と1本の結合を共有する2環が、オルト縮合又はオルトペリ縮合しているものという。

芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマーは、アルキル基、アルケニル基、アルキリデン基、アリール基などの炭化水素基や、極性基によって置換されていてもよい。不飽和脂肪族環としては、単環；二環、三環、及び四環以上の多環；が挙げられる。また、芳香環は、炭素縮合環でもヘテロ縮合環でもよく、また、これらは単環でも多環でもよい。芳香族環としては、ベンゼン環；ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等の炭素縮合環；ピリジン環、ピリミジン環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、ピロール環、オキサゾール環、ピラジン環、ベンゾイミダゾール環等のヘテロ縮合環が挙げられる。このうち、メタセシス重合反応への障害がない点で、ベンゼン環、ナフタレン環等の炭化水素系芳香環及びフラン環が好ましい。

【0011】

単環の不飽和脂肪族環を有する芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマーとしては、ビシクロ〔4. 2. 0〕オクター1, 3, 5, 7-テトラエン、ビシクロ〔4. 4. 0〕デカー1, 3, 5, 8-テトラエン、ビシクロ〔6. 4. 0〕ドデカー1 (8), 4, 9, 11-テトラエン等が挙げられる。

二環の不飽和脂肪族環を有する芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマーとしては、トリシクロ〔6. 2. 1. 0^{2, 7}〕ウンデカー2, 4, 6, 9-テトラエン、テトラシクロ〔6. 6. 2. 0^{2, 7}. 0^{9, 14}〕ヘキサデカー2, 4, 6, 9 (10), 11, 13, 15-ヘプタエン、テトラシクロ〔10. 2. 1. 0^{2, 11}. 0^{4, 9}〕ペンタデカー2, 4, 6, 8, 10, 13-ヘキサエン等が挙げられる。

【0012】

三環の不飽和脂肪族環を有する芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマーとしては、テトラシクロ〔9. 2. 1. 0^{2, 10}. 0^{3, 8}〕テトラデカー3, 5, 7, 12-テトラエン (1, 4-メタノー1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9H-フルオレンともいう)、テトラシクロ〔10. 2. 1. 0^{2, 11}. 0^{4, 9}〕ペンタデカー4, 6, 8, 13-テトラエン (1, 4-メタノー1, 4, 4a, 9, 9a, 10-ヘキサヒドロアントラセンともいう)、テトラシクロ〔10. 2. 1. 0^{2, 11}. 0^{3, 8}〕ペンタデカー3, 5, 7, 13-テトラエン、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、ペ

ンタシクロ [13. 2. 1. 0². 1⁴. 0³. 1². 0⁵. 1⁰] オクタデカー 3, 5, 7, 9, 11, 16-ヘキサエン、ペンタシクロ [13. 2. 1. 0². 1⁴. 0³. 1². 0⁴. 9] オクタデカー 3, 5, 7, 9, 11, 16-ヘキサエン、ペンタシクロ [13. 2. 1. 0². 1⁴. 0³. 1². 0⁶. 1¹] オクタデカー 3, 5, 7, 9, 11, 16-ヘキサエン等が挙げられる。

【0013】

四環以上の不飽和脂肪族環を有する芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマーとしては、ヘキサシクロ [13. 2. 1. 1³. 1³. 0². 1⁴. 0⁴. 1². 0⁵. 1⁰] ノナデカー 5, 7, 9, 16-テトラエン、オクタシクロ [17. 2. 1. 1³. 1⁷. 1⁵. 1⁵. 0². 1⁸. 0⁴. 1⁶. 0⁵. 1⁴. 0⁷. 1²] テトラエイコサー 7, 9, 11, 20-テトラエン等が挙げられる。

【0014】

このうち、難燃性とポリマー物性とのバランスから、三環の不飽和脂肪族環を有する芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマーが好ましく、テトラシクロ [9. 2. 1. 0². 1⁰. 0³. 8] テトラデカー 3, 5, 7, 12-テトラエンがさらに好ましい。

芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマーの全シクロオレフィンモノマーに対する比率は特に制限されないが、難燃性と成形体の機械的物性とのバランスの観点から、好ましくは10～95重量%、より好ましくは20～90重量%である。

【0015】

(環内に芳香環を有しないシクロオレフィンモノマー)

本発明においては、上述してきた芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマーのほかに、芳香環との縮合環構造を有しないシクロオレフィンモノマー（以下、他のシクロオレフィンモノマーという）を併用することができる。他のシクロオレフィンモノマーとしては、単環シクロオレフィンモノマー、ノルボルネン系モノマー（ジシクロペンタジエン類、テトラシクロドデセン類、ノルボルネン類）などが挙げられる。これらは、アルキル基、アルケニル基、アルキリデン基、アリール基などの炭化水素基や、極性基によって置換されていてもよい。また、ノルボルネン環の二重結合以外に、さらに二重結合を有していてもよい。

単環シクロオレフィンモノマーとしては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセン、1, 5-シクロオクタジエンなどが挙げられる。

ノルボルネン系モノマーの具体例としては、ジシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエンなどのジシクロペンタジエン類；

テトラシクロ [6. 2. 1. 1³. 6. 0². 7] ドデカー 4-エン、9-エチリデンテトラシクロ [6. 2. 1. 1³. 6. 0². 7] ドデカー 4-エン、9-ビニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1³. 6. 0². 7] ドデカー 4-エン、9-フェニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1³. 6. 0². 7] ドデカー 9-エン-4-カルボン酸、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³. 6. 0². 7] ドデカー 9-エン-4, 5-ジカルボン酸無水物などのテトラシクロドデセン類；

2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、アクリル酸 5-ノルボルネン-2-イル、メタクリル酸 5-ノルボルネン-2-イル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物などのノルボルネン類；

7-オキサ-2-ノルボルネン、5-エチリデン-7-オキサ-2-ノルボルネンなどのオキサノルボルネン類；

ペンタシクロ [6. 5. 1. 1³. 6. 0². 7. 0⁹. 1³] ペンタデカー 4, 10-ジエン、ペンタシクロ [9. 2. 1. 1⁴. 7. 0². 1⁰. 0³. 8] ペンタデカー 5, 12-ジエンなどの五環体以上の環状オレフィン類；などが挙げられる。

【0016】

これらのノルボルネン系モノマーは1種単独で用いることができるが、これらの2種以上を混合したノルボルネン系モノマー混合物を用いることもできる。2種以上のモノマーを併用し、そのブレンド比を変化させることで、得られる熱可塑性樹脂のガラス転移温度や溶融温度を自由に制御することが可能である。

【0017】

(難燃剤)

本発明で使用される難燃剤は、ハロゲン系難燃剤であってもハロゲン不含難燃剤であっても良く、両者を併用しても良い。

ハロゲン系難燃剤としては、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジフェニルオキシド、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(ペンタブロモフェニル)エタン、テトラブロモビスフェノールS、テトラデカブロモジフェノキシベンゼン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)プロパン、ペンタブロモトルエン、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート、含ハロゲン縮合燐酸エステルなどの低分子ハロゲン含有有機化合物；ハロゲン含有量が40～70重量%のハロゲン化パラフィン類；ハロゲン化エラストマー；塩素化ポリスチレン、ヨウ化ポリスチレンなどのハロゲン化ポリスチレン；ハロゲン含有量が50重量%以上の高塩素化ポリエチレン、高塩素化ポリプロピレン、クロロスルホン化ポリエチレンなどのハロゲン化ポリオレフィン；塩素化ポリ塩化ビニルなどのハロゲン化ポリ塩化ビニル；などの高分子量のものが例示される。

【0018】

本発明で使用されるハロゲン不含難燃剤としては、例えば、アンチモン系難燃剤、金属水酸化物系難燃剤、燐系難燃剤、窒素系難燃剤、燐及び窒素双方を含有する難燃剤等が挙げられる。

アンチモン系難燃剤としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム等が挙げられる。

金属水酸化物系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。これらは、シランカップリング剤やチタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤、脂肪酸(ステアリン酸等)で表面処理して使用しても良い。

燐系難燃剤としては、赤燐、燐酸エステル等が挙げられる。赤燐は、マイクロカプセル化や、シランカップリング剤で表面処理して使用しても良い。燐酸エステルとしては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールAビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールAビス(ジクレジル)ホスフェートなどが挙げられるが、好ましくは、トリクレジルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールAビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールAビス(ジクレジル)ホスフェートなどの比較的分子量の大きい3級燐酸エステルである。

【0019】

窒素系難燃剤としては、たとえば、メラミン誘導体類、グアニジン類、イソシアヌル酸などが挙げられるが、好ましくはメラミン誘導体類である。メラミン誘導体類としては、たとえば、メラミン、メラミン樹脂、メラム、メレム、メラミンシアヌレート、サクシノグアニミン、エチレンジメラミン、トリグアニミン、硫酸メラミン、硫酸グアニルメラミン、硫酸メラム、硫酸メレムなどが挙げられるが、好ましくは硫酸メラミンである。グアニジン類としては、たとえば、硝酸グアニジン、炭酸グアニジン、スルファミン酸グアニジン、硝酸アミノグアニジン、重炭酸アミノグアニジンなどが挙げられるが、好ましくは硝酸グアニジンである。

【0020】

燐及び窒素双方を含有する難燃剤としては、たとえば、ポリ燐酸アンモニウム、燐酸メラミン、ポリ燐酸メラミン、ポリ燐酸メラム、燐酸グアニジン、フォスファゼン類などが

挙げられるが、好ましくはポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラムである。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。本発明で使用可能なフォスファゼン類としては、たとえば、プロポキシフォスファゼン、フェノキシフォスファゼン、アミノフォスファゼン、ジプロポキシフォスファゼン、ポリフォスファゼンなどが挙げられる。

その他のハロゲン不含難燃剤としては、シリコーンパウダー、ヒュームドシリカ、錫酸亜鉛、ヒドロキシ錫酸亜鉛、硼酸亜鉛、HALS等が挙げられる。

これらの難燃剤は、単独で使用することもできるが、数種類を併用することもできる。数種類を併用することで相乗効果が得られる場合が多い。

【0021】

これらの難燃剤のうち、燃焼時にハロゲン系有毒ガスが発生しない点で、ハロゲン不含難燃剤を使用することが好ましく、ハロゲン不含難燃剤のみを使用するのが環境安全性の観点から好ましい。ハロゲン不含難燃剤を使用する場合の添加量は、全シクロオレフィンモノマー量を100重量部としたとき、好ましくは10～1000重量部、より好ましくは20～500重量部である。この範囲であれば、難燃性と成形性とがバランスされるので好ましい。

リンを含有しない難燃剤を用いる場合、十分な難燃効果を得るには添加量を比較的多め（例えば、全シクロオレフィン量を100重量部としたとき、80重量部以上程度）にするのが望ましい。

【0022】

(メタセシス重合触媒)

本発明で使用されるメタセシス重合触媒は、シクロオレフィンモノマーを、メタセシス開環重合させるものであれば特に限定されない。

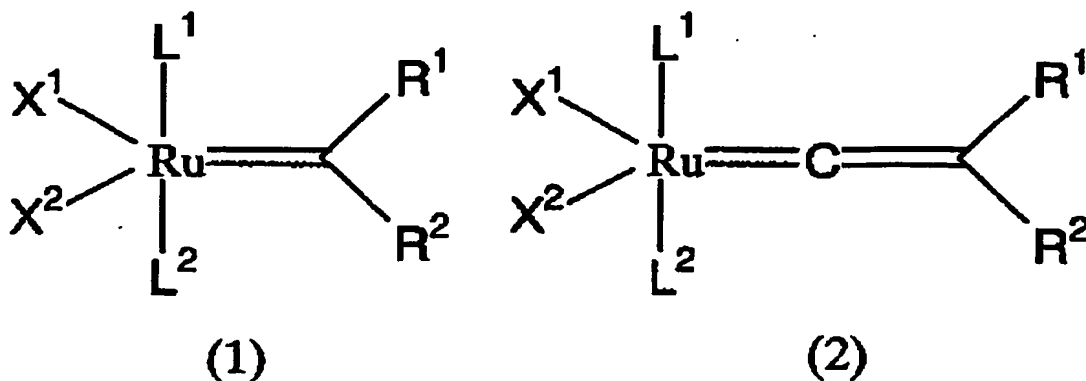
用いるメタセシス重合触媒としては、遷移金属原子を中心原子として、複数のイオン、原子、多原子イオン及び／又は化合物が結合してなる錯体が挙げられる。遷移金属原子としては、5族、6族及び8族（長周期型周期表、以下同じ）の原子が使用される。それぞれの族の原子は特に限定されないが、5族の原子としては例えばタンタルが挙げられ、6族の原子としては、例えばモリブデンやタングステンが挙げられ、8族の原子としては、例えばルテニウムやオスミウムが挙げられる。

これらの中でも、8族のルテニウムやオスミウムの錯体をメタセシス重合触媒として用いることが好ましく、ルテニウムカルベン錯体が特に好ましい。ルテニウムカルベン錯体は、塊状重合時の触媒活性が優れるため、後架橋可能な熱可塑性樹脂の生産性に優れ、得られる熱可塑性樹脂の臭気（未反応の環状オレフィンに由来する）が少なく生産性に優れる。また、酸素や空気中の水分に対して比較的安定であって、失活しにくいので、大気下でも生産が可能である。

ルテニウムカルベン錯体は、下記の式(1)又は式(2)で表されるものである。

【0023】

【化1】



【0024】

式(1)及び(2)において、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよい $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基を表す。 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立して任意のアニオン性配位子を示す。 L^1 、 L^2 はそれぞれ独立して、ヘテロ原子含有カルベン化合物又は中性電子供与性化合物を表す。また、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 L^1 及び L^2 は、任意の組み合わせで互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。

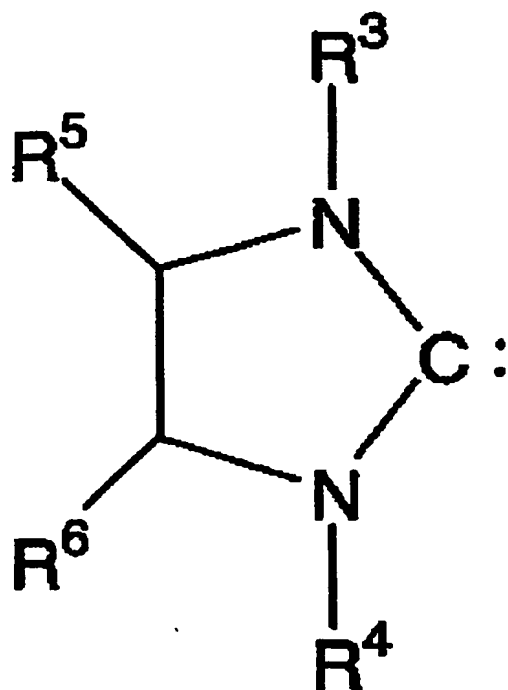
ヘテロ原子とは、周期律表第15族及び第16族の原子を意味し、具体的には、N、O、P、S、As、Se原子などを挙げることができる。これらの中でも、安定なカルベン化合物が得られる観点から、N、O、P、S原子などが好ましく、N原子が特に好ましい。

ヘテロ原子含有カルベン化合物は、カルベン炭素の両側にヘテロ原子が隣接して結合していることが好ましく、さらにカルベン炭素原子とその両側のヘテロ原子とを含むヘテロ環が構成されているものがより好ましい。また、カルベン炭素に隣接するヘテロ原子には嵩高い置換基を有していることが好ましい。

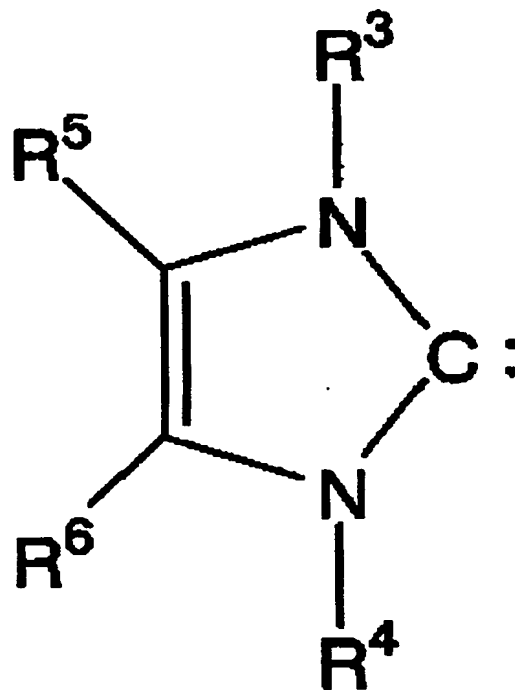
ヘテロ原子含有カルベン化合物の例としては、下記の式(3)又は式(4)で示される化合物が挙げられる。

【0025】

【化2】



(3)



(4)

【0026】

(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよい $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基を表す。また、 $R^3 \sim R^6$ は任意の組み合わせで互いに結合して環を形成していてもよい。)

前記式(3)及び(4)で表される化合物の具体例としては、1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン、1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジ(1-フェニルエチル)-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジメシチル-2, 3-ジヒドロベンズイミダゾール-2-イリデンなどが挙げられる。

【0027】

また、前記式(3)及び式(4)で示される化合物のほかに、1, 3, 4-トリフェニル-2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン、1, 3, 4-トリフェニル-4, 5-ジヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデンなどのヘテロ原子含有カルベン化合物も用い得る。

【0028】

前記式(1)及び式(2)において、アニオン(陰イオン)性配位子 X^1 、 X^2 は、中心金属から引き離されたときに負の電荷を持つ配位子であり、例えば、F、Cl、Br、Iなどのハロゲン原子、ジケトネート基、置換シクロペンタジエニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基などを挙げることができる。これらの中でもハロゲン原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

また、中性の電子供与性化合物は、中心金属から引き離されたときに中性の電荷を持つ配位子であればいかなるものでもよい。その具体例としては、カルボニル、アミン類、ピリジン類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ホスフィン類、チオエーテル類、芳香族化合物、オレフィン類、イソシアニド類、チオシアネート類などが挙げられる。これら

の中でも、ホスフィン類、エーテル類及びピリジン類が好ましく、トリアルキルホスフィンがより好ましい。

【0029】

前記式(1)で表される錯体化合物としては、例えば、ベンジリデン(1, 3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン)(3-メチル-2-ブテン-1-イリデン)(トリシクロペンチルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3-ジメチル-2, 3-ジヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリドなどの L^1 、 L^2 がそれぞれヘテロ原子含有カルベン化合物、中性の電子供与性化合物であるルテニウム錯体化合物；

ベンジリデンビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(3-メチル-2-ブテン-1-イリデン)ビス(トリシクロペンチルホスフィン)ルテニウムジクロリドなどの L^1 、 L^2 とも中性電子供与性化合物であるルテニウム化合物；

ベンジリデンビス(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデンビス(1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン)ルテニウムジクロリドなどの L^1 、 L^2 ともヘテロ原子含有カルベン化合物であるルテニウム錯体化合物；などが挙げられる。

【0030】

これらのルテニウム錯体触媒は、例えば、Org. Lett., 1999年, 第1巻, 953頁、Tetrahedron Lett., 1999年, 第40巻, 2247頁などに記載された方法によって製造することができる。

メタセシス重合触媒の使用量は、(触媒中の金属原子：シクロオレフィンモノマー)のモル比で、通常1：2, 000～1：2, 000, 000、好ましくは1：5, 000～1：1, 000, 000、より好ましくは1：10, 000～1：500, 000の範囲である。

【0031】

メタセシス重合触媒は必要に応じて、少量の不活性溶剤に溶解又は懸濁して使用することができる。かかる溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、流動パラフィン、ミネラルスピリットなどの鎖状脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ジシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデンシクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリルなどの含窒素炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの含酸素炭化水素；などが挙げられる。これらの中では、工業的に汎用な芳香族炭化水素や脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素の使用が好ましい。また、メタセシス重合触媒としての活性を低下させないものであれば、液状の老化防止剤、可塑剤やエラストマーを溶剤として用いてもよい。

【0032】

(連鎖移動剤)

本発明の重合性組成物には、連鎖移動剤を添加することができる。連鎖移動剤の存在下に重合した場合は、熱可塑性の樹脂を得ることができる。得られた熱可塑性樹脂は、後述の架橋剤を併用することで、加熱・溶融と同時に架橋することができる。

連鎖移動剤としては、例えば、炭素-炭素二重結合を有する化合物を用いることができる。その具体例としては、例えば、1-ヘキセン、2-ヘキセンなどの脂肪族オレフィン類；スチレン、ジビニルベンゼン、スチルベンなどの芳香族オレフィン類；ビニルシクロヘキサンなどの脂環式オレフィン類；エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；メチルビニルケトン、1, 5-ヘキサジエン-3-オン、2-メチル-1, 5-ヘキサジエン-3-オンなどのビニルケトン類；式： $CH_2=CH-Q$ で表される化合物(式中、Qはメタクリロイル基、アクリロイル基、ビニルシリル基、エポキシ基及びアミノ基から選

ばれる基を少なくとも一つ有する基を示す。) ; が挙げられる。これらの化合物の中でも、式: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Q}$ で表される化合物を用いると、Q がポリマー末端に導入され、後架橋時に末端の Q が架橋に寄与するので架橋密度を上げることができるので好ましい。

【0033】

式: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Q}$ で表される化合物の具体例としては、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸 3-ブテン-1-イル、メタクリル酸 3-ブテン-2-イル、メタクリル酸スチリルなどの、Q がメタクリロイル基を有する基である化合物; アクリル酸アリル、アクリル酸 3-ブテン-1-イル、アクリル酸 3-ブテン-2-イル、アクリル酸 1-メチル-3-ブテン-2-イル、アクリル酸スチリル、エチレングリコールジアクリレートなどの、Q がアクリロイル基を有する基である化合物; アリルトリビニルシラン、アリルメチルジビニルシラン、アリルジメチルビニルシランなどの、Q がビニルシリル基を有する基である化合物; アクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテルなどの、Q がエポキシ基を有する基である化合物; アリルアミン、2-(ジエチルアミノ)エタノールビニルエーテル、2-(ジエチルアミノ)エチルアクリレート、4-ビニルアニリンなどの Q がアミノ基を有する基である化合物; などが挙げられる。

【0034】

連鎖移動剤の使用量は、全シクロオレフィンモノマー量を 100 重量部としたとき、通常 0.01~10 重量部、好ましくは 0.1~5 重量部である。連鎖移動剤の量がこの範囲であるときに、重合反応率が高く、しかも後架橋可能な熱可塑性樹脂を効率よく得ることができる。連鎖移動剤の量が少なすぎると、熱可塑性樹脂とならない場合がある。逆に連鎖移動剤の量が多すぎると、後架橋が困難になる場合がある。

【0035】

(架橋剤)

本発明の製造方法においては、重合性組成物を構成する成分としてさらに架橋剤を含んでも良い。架橋剤は、連鎖移動剤存在下の塊状重合で得られた熱可塑性樹脂の炭素-炭素二重結合と架橋反応して架橋樹脂を生じせしめるものである。

架橋剤としては、ラジカル発生剤が使用され、例えば、有機過酸化物やジアゾ化合物などが挙げられる。有機過酸化物としては、例えば、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*p*-メンタンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド類; ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサンなどのジアルキルペルオキシド類; ジプロピオニルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド類; 2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、1,3-ジ(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンなどのペルオキシケタール類; *t*-ブチルペルオキシアセテート、*t*-ブチルペルオキシベンゾエートなどのペルオキシエステル類; *t*-ブチルペルオキシイソプロピルカルボナート、ジ(イソプロピルペルオキシ)ジカルボナートなどのペルオキシカルボナートなどのケトンペルオキシド類; *t*-ブチルトリメチルシリルペルオキシドなどのアルキルシリルペルオキシド; などが挙げられる。中でも、メタセシス重合反応に対する障害が少ない点で、ジアルキルペルオキシドが好ましい。

ジアゾ化合物としては、例えば、4,4'-ビスアジドベンザル(4-メチル)シクロヘキサノン、4,4'-ジアジドカルコン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジドジフェニルスルホン、4,4'-ジアジドジフェニルメタン、2,2'-ジアジドスチルベンなどが挙げられる。

【0036】

架橋剤の使用量は、全シクロオレフィンモノマー量を 100 重量部にしたとき、通常 0.1~10 重量部、好ましくは 0.5~5 重量部である。架橋剤の量があまりに少ないと

架橋が不十分となり、高い架橋密度の架橋樹脂が得られなくなるおそれがある。架橋剤の量が多すぎる場合には、架橋効果が飽和する一方で、所望の物性を有する熱可塑性樹脂及び架橋樹脂が得られなくなるおそれがある。

【0037】

(ラジカル架橋遅延剤)

また本発明においては、架橋剤としてラジカル発生剤を用いる場合には、重合性組成物にラジカル架橋遅延剤を含有させるのが好ましい。ラジカル架橋遅延剤は、一般的にラジカル捕捉機能を有する化合物であり、ラジカル発生剤によるラジカル架橋反応を遅らせる効果を有するものである。重合性組成物にラジカル架橋遅延剤を添加することにより、熱可塑性樹脂を積層する場合の流動性及び熱可塑性樹脂の保存安定性を向上させることができる。

【0038】

用いるラジカル架橋遅延剤としては、例えば、3-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、ビス-1, 2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)エタンなどのヒドロキシアニソール類；2, 6-ジメトキシ-4-メチルフェノール、2, 4-ジメトキシ-6-tert-ブチルフェノール等のジアルコキシフェノール類；カテコール、4-tert-ブチルカテコール、3, 5-ジ-tert-ブチルカテコールなどのカテコール類；ベンゾキノン、ナフトキノン、メチルベンゾキノンなどのベンゾキノン類；などが挙げられる。これらの中でも、ヒドロキシアニソール類、カテコール類、ベンゾキノン類が好ましく、ヒドロキシアニソール類が特に好ましい。

ラジカル架橋遅延剤の使用量は、ラジカル発生剤1モルに対して、通常0.001~1モル、好ましくは0.01~1モルである。

【0039】

(重合反応遅延剤)

本発明においては、重合性組成物に重合反応遅延剤を添加することができる。重合反応遅延剤によって、重合性組成物のポットライフを遅延することができる。

用いる重合反応遅延剤としては、例えば、1, 5-ヘキサジエン、2, 5-ジメチル-1, 5-ヘキサジエン、(シス, シス)-2, 6-オクタジエン、(シス, トランス)-2, 6-オクタジエン、(トランス, トランス)-2, 6-オクタジエンなどの鎖状1, 5-ジエン化合物；(トランス)-1, 3, 5-ヘキサトリエン、(シス)-1, 3, 5-ヘキサトリエン、(トランス)-2, 5-ジメチル-1, 3, 5-ヘキサトリエン、(シス)-2, 5-ジメチル-1, 3, 5-ヘキサトリエンなどの鎖状1, 3, 5-トリエン化合物；トリフェニルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィンなどのホスフィン類；アニリンなどのルイス塩基；などが挙げられる。

また、重合反応遅延剤であると同時に環状オレフィン系モノマーでもある、1, 5-ジエン構造や1, 3, 5-トリエン構造を有する環状オレフィンを用いることもできる。例えば、1, 5-シクロオクタジエン、1, 5-ジメチル-1, 5-シクロオクタジエン、1, 3, 5-シクロヘプタトリエン、(シス, トランス, トランス)-1, 5, 9-シクロドデカトリエン、4-ビニルシクロヘキセン、ジペンテンなどの単環式化合物；5-ビニル-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-(1-プロペニル)-2-ノルボルネンなどの多環式化合物；などが挙げられる。

【0040】

重合反応遅延剤の添加割合は、シクロオレフィンモノマー全量を100重量部としたとき、0.001~5重量部、好ましくは0.002~2重量部の範囲である。重合反応遅延剤の量が0.001重量部未満であると、重合反応遅延効果が発揮されない。逆に反応遅延剤の量が5重量部を超える場合には、重合物に残存する重合反応遅延剤によって物性が低下したり、重合反応が十分に進行しなくなるおそれがある。

【0041】

(その他の添加剤)

本発明の重合性組成物には、上述してきた成分のほか、例えば強化材、改質剤、酸化防止剤、充填剤、分散剤、着色剤、光安定剤などのその他の添加剤を含有させることができる。これらの添加剤は、予めシクロオレフィンモノマー又は触媒液に溶解又は分散させることができる。

強化材としては、例えば、ガラス繊維、ガラス布、紙基材、ガラス不織布などが挙げられる。改質剤としては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体 (SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS)、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体 (SIS)、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー (EPDM)、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) 及びこれらの水素化物などのエラストマーなどが挙げられる。酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、リン系、アミン系などの各種のプラスチック・ゴム用酸化防止剤などが挙げられる。

これらの酸化防止剤は単独で用いてもよいが、二種以上を組み合わせて用いることが好ましい。

【0042】

充填材としては、例えば、ガラス粉末、カーボンブラック、シリカ、タルク、炭酸カルシウム、雲母、アルミナ、二酸化チタン、ジルコニア、ムライト、コージライト、マグネシア、クレー、硫酸バリウム等の無機質充填材、木粉、ポリエチレン粉等の有機充填材を使用できる。また、黒鉛粉、木炭粉、竹炭粉、金属粉等を使用すると導電性や電磁波遮蔽性を向上させることができる。チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸鉛、チタン酸マグネシウム、チタン酸ビスマス、ジルコン酸鉛等の粉末を使用すると比誘電率を増大させることができる。Mn-Mg-Zn系、Ni-Zn系、Mn-Zn系等のフェライト、カルボニル鉄、鉄-珪素系合金、鉄-アルミニウム-珪素系合金、鉄-ニッケル系合金等の強磁性金属粉等を使用すると強磁性を付与することができる。また、充填材は、シランカップリング剤等で表面処理したものをを用いることもできる。

【0043】

分散剤としては、アルミネート系分散剤、チタネート系分散剤、カルボキシル基または無水カルボン酸基含有ポリマー、界面活性剤等を使用することができる。難燃剤や充填剤と併用することによって、これらの分散性を改良することができる。着色剤としては、染料、顔料などが用いられる。染料の種類は多様であり、公知のものを適宜選択して使用すればよい。また、顔料としては、例えば、カーボンブラック、黒鉛、黄鉛、酸化鉄黄色、二酸化チタン、酸化亜鉛、四酸化三鉛、鉛丹、酸化クロム、紺青、チタンブラックなどが挙げられる。光安定剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリシレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オギザニリド系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤などが挙げられる。

【0044】

(組成物の調製)

重合性組成物を調製する方法に特に制約はないが、例えば、シクロオレフィンモノマーや必要に応じて、その他の添加剤とを混合したモノマー液と、メタセシス重合触媒を適当な溶媒に溶解若しくは分散させた溶液 (触媒液) とを別々に調製し、反応させる直前に混合して調製する方法が挙げられる。連鎖移動剤、架橋剤、ラジカル架橋遅延剤、重合反応遅延剤及びその他の添加剤を使用する場合はモノマー液に添加してもよいし、触媒液に添加してもよい。また、これらをモノマー液と触媒液とを混合した後に添加することもできる。

【0045】

[成形体]

重合性組成物を少なくとも塊状重合して成形体を得る。成形体を得る具体的方法としては、例えば、(a) 重合性組成物をフィルムなどの支持体上に塗布し、所定温度に加熱し

て塊状重合する方法や (b) 重合性組成物を繊維強化材などの支持体中含浸させた後、所定温度に加熱して塊状重合する方法のような、支持体を用いて重合し、成形する方法； (c) 重合性組成物を成形型内で所定温度に加熱して塊状重合する方法のような、金型を用いて重合し、成形する方法；が挙げられる。

更に、成形体は後述するように、塊状重合後、架橋させることができる。

【0046】

(a) の方法によれば、樹脂フィルムが得られる。ここで用いる支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ナイロンなどの樹脂などからなる樹脂基材；鉄、ステンレス、銅、アルミニウム、ニッケル、クロム、金、銀などの金属材料からなる金属箔；が挙げられる。なかでも、金属箔又は樹脂基材の使用が好ましい。また、樹脂基材として、ガラス強化四フッ化エチレン樹脂 (PTFE樹脂) フィルムのようなガラス強化された樹脂薄膜を用いることもできる。

これら金属箔又は樹脂基材の厚さは、作業性などの観点から、通常 $1 \sim 150 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 75 \mu\text{m}$ である。

【0047】

重合性組成物の支持体表面への塗布方法は特に制限されず、例えば、スプレーコート法、ディップコート法、ロールコート法、カーテンコート法、ダイコート法、スリットコート法などの公知の塗布方法が挙げられる。

重合性組成物を所定温度に加熱する方法としては特に制約されず、加熱プレート上に支持体を載せて加熱する方法、プレス機を用いて加圧しながら加熱 (熱プレス) する方法、加熱したローラーで押圧する方法、加熱炉を用いる方法などが挙げられる。

以上のようにして得られる樹脂フィルムの厚みは、通常 15 mm 以下、好ましくは 10 mm 以下、より好ましくは 5 mm 以下である。

支持体として、金属箔を用い、樹脂フィルムと一体化させることで、樹脂付金属箔が得られる。連鎖移動剤・架橋剤を併用することで、樹脂部分を後架橋可能な熱可塑性樹脂とすることができ、プリント配線板のビルドアップ材料に利用することができる。

【0048】

(b) の方法によれば、繊維強化樹脂フィルムを得ることができる。重合性組成物に連鎖移動剤と架橋剤を含むものを用いた場合、後架橋可能な繊維強化樹脂フィルムが得られる。これはいわゆるプリプレグとして用いることができる。

ここで用いる繊維強化材は、有機及び／又は無機の繊維であり、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、ビロン繊維、ポリエステル繊維、アミド繊維、金属繊維、セラミック繊維などの公知のものが挙げられる。これらは1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。繊維強化材の形状としては、マット、クロス、不織布などが挙げられる。

重合性組成物を繊維強化材に含浸させるには、例えば、重合性組成物の所定量を、クロス又はマット繊維強化材上に注ぎ、必要に応じてその上に保護フィルムを重ね、上側からローラーなどで押圧する (しごく) ことにより行うことができる。重合性組成物を繊維強化材に含浸させた後は、得られた重合性組成物の含浸繊維強化材 (含浸物) を所定温度に加熱することにより、塊状重合させて繊維強化樹脂フィルムが得られる。

【0049】

含浸物の加熱方法は特に限定されず、前記 (a) の方法と同様の方法が採用でき、含浸物を支持体上に設置して加熱してもよい。また、予め型内に繊維強化材をセットしておき、重合性組成物を含浸させてから次に記述する (c) の方法に従い塊状重合してもよい。

【0050】

本発明の重合性組成物を用いる (b) の方法によれば、樹脂原料のモノマーを含んだ低粘度の重合性組成物の状態で繊維強化材に含浸させるため、繊維強化材への含浸が、樹脂溶液を含浸させる場合に比較して速やかにでき、しかも樹脂濃度の高い繊維強化樹脂フィルムが得られる。また、本発明の重合性組成物は溶剤を用いなくとも良いため、従来のよ

うに、樹脂ワニスを含浸させた後、溶剤を除去する工程が不要であって、生産性に優れ、残存溶媒による問題も生じない。さらに、本発明では、重合はメタセシス反応、架橋はラジカル反応で、反応機構が異なるので、異なった温度条件で反応が進行するようにコントロールでき、得られる繊維強化樹脂フィルムも保存安定性に優れる。

【0051】

(c)の方法によれば、様々な形状の樹脂成形体を得ることができる。得られる樹脂成形体の形状は特に制限されない。例えば、フィルム状、円柱状、角柱状などいかなる形状のものであってもよい。

ここで用いる成型型としては、従来公知の成型型、例えば、割型構造すなわちコア型とキャビティー型を有する成型型を用いることができ、それらの空隙部（キャビティー）に反応液を注入して塊状重合させる。コア型とキャビティー型は、目的とする成形品の形状にあった空隙部を形成するように作製される。また、成型型の形状、材質、大きさなどは特に制限されない。また、ガラス板や金属板などの板状成型型と所定の厚みのスペーサーとを用意し、スペーサーを2枚の板状成型型で挟んで形成される空間内に重合性組成物を注入することにより、シート状又はフィルム状の熱可塑性樹脂成形体を得ることができる。

重合性組成物を成型型のキャビティー内に充填する際の充填圧力（射出圧）は、通常0.01～10MPa、好ましくは0.02～5MPaである。充填圧力が低すぎると、キャビティー内周面に形成された転写面の転写が良好に行われないう傾向にあり、充填圧が高すぎると、成型型の剛性を高くしなければならず経済的ではない。型締圧力は通常0.01～10MPaの範囲内である。

【0052】

上記(a)、(b)及び(c)のいずれの方法においても、重合させるための加熱温度は、通常30～250℃、好ましくは50～200℃である。重合時間は適宜選択すればよいが、通常、10秒から20分、好ましくは5分以内である。

重合性組成物を所定温度に加熱することにより重合反応が開始する。この重合反応は発熱反応であり、一旦塊状重合が開始すると、反応液の温度が急激に上昇し、短時間（例えば、10秒から5分程度）でピーク温度に到達する。

連鎖移動剤及び架橋剤を併用した系において、重合反応時の最高温度があまりに高くなると、重合反応のみならず、架橋反応も進行して、後架橋可能な熱可塑性樹脂が得られないおそれがある。したがって、重合反応のみを完全に進行させ、架橋反応が進行しないようにするためには、塊状重合のピーク温度を通常230℃未満、好ましくは200℃未満に制御する必要がある。

【0053】

この場合、前記架橋剤としてラジカル発生剤を使用する場合には、塊状重合時のピーク温度を前記ラジカル発生剤の1分間半減期温度以下とするのが好ましい。ここで、1分間半減期温度は、ラジカル発生剤の半量が1分間で分解する温度である。例えば、ジ-tert-ブチルペルオキシドでは186℃、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシンでは194℃である。

また、重合反応熱による過熱を防止するために、重合性組成物に前述の重合反応遅延剤を添加することにより、ゆっくりと反応させることもできる。

【0054】

(熱可塑性樹脂の架橋方法)

連鎖移動剤及び架橋剤を含有する重合性組成物を用いると、熱可塑性樹脂成形体を得られる。この熱可塑性樹脂成形体は、加熱溶解し、成形体を構成する樹脂を架橋させることができる。成形体中の熱可塑性樹脂を加熱溶解し、架橋させるときの温度は、前記塊状重合時のピーク温度より20℃以上高いのが好ましい。熱可塑性樹脂を加熱溶解し、架橋させるときの温度は通常150～250℃、好ましくは180～220℃である。また、加熱溶解・架橋する時間は特に制約されないが、通常数分から数時間である。

【0055】

熱可塑性樹脂を加熱溶融し、架橋させる方法としては、熱可塑性樹脂が溶融して架橋するものであれば特に制約されない。熱可塑性樹脂がフィルム状の成形物である場合には、該成形物を必要に応じて積層し、熱プレスする方法が好ましい。熱プレスするときの圧力は、通常 0.5~20 MPa、好ましくは 3~10 MPa である。熱プレスは、例えば、平板成形用のプレス枠型を有する公知のプレス機、シートモールドコンパウンド (SMC) やバルクモールドコンパウンド (BMC) などのプレス成形機を用いて行うことができ、生産性に優れる。

【0056】

また、成形体中の熱可塑性樹脂を加熱溶融し、架橋させる際に、他の材料と重ね合わせることにより、他の材料と架橋樹脂との複合材料を得ることができる。用いる他の材料としては、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、クロム箔、金箔、銀箔などの金属箔；プリント配線板の製造用基板等の基板；導電性ポリマーフィルム、他の樹脂フィルムなどのフィルム類；などが挙げられる。なお、熱可塑性樹脂を前記 (a) の方法で製造した場合には、支持体を他の材料としてそのまま用いてもよい。

【0057】

前記他の材料として基板を用いた場合は、多層プリント配線板を製造するのにも好適である。ここで用いる基板としては、通常のプリント配線板の製造に用いられる基板であれば特に制限されず、公知のものを使用できる。例えば、外層材（片面銅張積層板など）、内層材（両面プリント配線板など）を前記プリプレグを介して重ね合わせ、加圧加熱することで、多層プリント配線板を製造することができる。また、内層材（両面プリント配線板など）に前記樹脂付金属箔を重ね合わせ、加圧加熱することで、ビルドアップ多層プリント配線板を製造することができる。

【実施例】

【0058】

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0059】

<実施例 1>

(1) 金型：200 mm×200 mm の 500 W ヒーター付きクロームメッキ鉄板を 2 枚使用した。2 枚の鉄板の内側に空隙部（キャビティー）を作るために、鉄板のサイズにあわせたコの字形の樹脂製スペーサー（厚さ 4 mm）を間にはさんで、4 隅をシャコ型万力でしめた。このようにして作った簡易金型内の製品面側金型上部に温度調節用の熱電対を貼り、これをヒーターの温度調節器へ接続して同金型の温度を調節できるようにした。金型温度は、70℃とした。

【0060】

(2) 重合性組成物：500 ml のポリエチレン瓶に、芳香族縮合環含有シクロオレフィンモノマーとしてテトラシクロ [9. 2. 1. 0². 1⁰. 0³. 8] テトラデカー 3, 5, 7, 12-テトラエン 60 g、他のシクロオレフィンモノマーとしてジシクロペンタジエン（10%のシクロペンタジエン三量体を含む）140 g、難燃剤として赤燐 8 g とポリ燐酸アンモニウム 26 g と水酸化アルミニウム 26 g を入れた後、攪拌しながらメタセシス重合触媒として 0.05 モル/リットルのベンジリデン（1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）ルテニウムジクロリド/トルエン溶液を 0.8 ml 加え、重合性組成物を調製した。

(3) 成形・燃焼試験：上記重合性組成物を上記 70℃の金型に移送したところ、発熱を伴って重合反応が進行した。移送してから 3 分後に成形物を取り出した。得られた成形体について、UL 94 20 mm 垂直燃焼試験を行ったところ、最も高い難燃性を示す評価 (V-0) であった。

【0061】

<比較例 1>

シクロオレフィンモノマーとして、ジシクロペンタジエン（10%のシクロペンタジエ

ン三量体を含む)のみを200g用いたこと以外は、実施例1と同様に操作した。UL94 20mm垂直燃焼試験を行ったところ、1回目の有炎燃焼時間が30秒以上となり不合格であった。

【0062】

<実施例2>

100mlのポリエチレン製の瓶に、芳香族縮合環含有シクロオレフィンモノマーとしてテトラシクロ[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]テトラデカ-3,5,7,12-テトラエン27g、他のシクロオレフィンモノマーとしてテトラシクロ[6.2.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン2.2gおよび2-ノルボルネン0.8g、難燃剤として水酸化マグネシウム12gとポリリン酸メラミン4.5gと赤燐1.5g、連鎖移動剤としてメタクリル酸アリル0.54ml(0.51g)、ラジカル発生剤としてジ-tert-ブチルペルオキシド(1分間半減期温度186℃)0.43ml(0.34g)、ラジカル架橋遅延剤として3,5-ジ-tert-ブチルヒドロキシアニソール0.084g、分散剤としてプレナクトAL-M(アルミネート系カップリング剤、味の素ファインテクノ製)0.3gを入れた後、メタセシス重合触媒として0.05モル/リットルのベンジリデン(1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド/トルエン溶液(0.25モル/リットルのトリフェニルホスフィンを含む)を0.31ml加えて攪拌し、重合性組成物を調製した。

【0063】

ガラス繊維強化PTFE樹脂フィルム(300mm×300mmに切断したもの。厚み0.08mm。商品番号:5310、サンゴバン・ノートン社製)の上にガラスクロス(200mm×200mmに切断したもの、厚み0.174mm。品名:7628/AS891AW、旭シュエーベル社製)2枚を敷き、重合性組成物をガラスクロス上に注ぎ、上からもう1枚の上記のガラス繊維強化PTFE樹脂フィルムをかぶせ、ローラーでしごいて含浸させた。

これをガラス繊維強化PTFE樹脂フィルムごと、145℃に加熱したホットプレートに1分間貼り付けて、重合させた。その後、両面のガラス繊維強化PTFE樹脂フィルムを剥がしてプリプレグを得た。

上記プリプレグ(87mm×87mmに切断したもの)を3枚、内側の寸法が90mm×90mmの口の字型型枠(厚み1mm)に入れ、両面から0.05mm厚のPTFEフィルムで挟み、プレス圧4.1MPaで200℃、15分間熱プレスした。その後、プレス圧をかけたまま冷却し、100℃以下になってからサンプルを取り出し、積層板を得た。

得られた積層板について、UL94 20mm垂直燃焼試験を行ったところ、最も高い難燃性を示す評価(V-0)であった。

【0064】

<比較例2>

シクロオレフィンモノマーとして、テトラシクロ[6.2.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン22.5g、2-ノルボルネン7.5gの混合物を用いたこと以外は、実施例2と同様に操作した。得られた積層板について、UL94 20mm垂直燃焼試験を行ったところ、1回目の有炎燃焼時間が30秒以上となり不合格であった。

【0065】

<実施例3>

芳香族縮合環含有シクロオレフィンモノマーとしてテトラシクロ[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]テトラデカ-3,5,7,12-テトラエン12g、他のシクロオレフィンモノマーとして2-ノルボルネン4.5gとテトラシクロ[6.2.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン13.5gを用いたこと以外は、実施例2と同様に操作した。得られた積層板について、UL94 20mm垂直燃焼試験を行ったところ、高い難燃性を示す評価(V-1)であった。

【0066】

以上の結果から、同量の難燃剤を用いた場合、本発明の重合性組成物を用いれば、優れた難燃性のある成形体が得られることが判る（実施例 1 と比較例 1、実施例 2 と比較例 2）。特に、シクロオレフィンモノマーと難燃剤以外の有機成分を多く含んだ場合であっても、同様に優れた難燃性を示すことが判る。特に、芳香族性縮合環含有シクロオレフィンモノマーの割合が高いと、より優れた効果を示すことが判る（実施例 2 及び 3）。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた難燃性を有するシクロオレフィン系樹脂成形体及び該成形体の製造に用いる重合性組成物を提供する。

【解決手段】 シクロオレフィンモノマー、難燃剤及びメタセシス重合触媒を含む重合性組成物であって、前記シクロオレフィンモノマーとして炭素－炭素二重結合を一以上有する脂肪族環と芳香族性を有する環との縮合環を有するモノマーを少なくとも一種用いることを特徴とする重合性組成物。この及び該重合組成物を塊状重合すれば成形体が得られる。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 8 9 3 5 5
受付番号	5 0 3 0 1 3 1 5 7 0 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 8 月 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 8月 7日

特願 2 0 0 3 - 2 8 9 3 5 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

日本ゼオン株式会社